

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-344917

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

G03H 1/04  
G08F 2/46  
G03F 7/004

(21)Application number : 11-044110

(71)Applicant : LUCENT TECHNOL INC

(22)Date of filing : 23.02.1999

(72)Inventor : CHANDROSS EDWIN A  
KUCK VALERIE J  
TAYLOR-SMITH RALPH E

(30)Priority

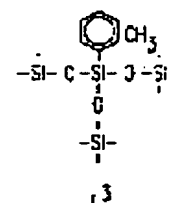
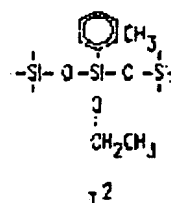
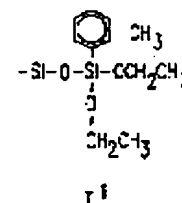
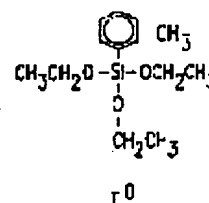
Priority number : 98 27596 Priority date : 23.02.1998 Priority country : US

## (54) PRODUCTION PROCESS FOR APPARATUS HAVING METALLIZED MAGNETIC SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium suitable for use in a holography memory system.

SOLUTION: The optical recording medium includes a glassy hybrid inorg. org. three-dimensional matrix in which an optical image forming system having  $\geq 1$  optically active org. monomer is disposed. The medium provides the precursor material of the hybrid inorg. and org. matrix shown in figure and is produced by mixing the matrix. precursor material with the optical image forming system and curing the matrix. precursor material, thereby forming the matrix in the original position. The hybrid matrix. precursor material is typically the oligomer derived from the compd. expressed as  $R_nM(OR')^{4-n}$ , where M is a metal element having tervalent or higher valence, such as silicon, titanium, germanium, zirconium, vanadium or aluminum; R is an alkyl or allyl; R' is a lower alkyl; n is within a range of 1 to 2. The hybrid characteristic of the matrix material renders several advantages.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The formation process of an optical recording medium equipped with the process which shows the chemical property from which are the process which mixes the process which offers a hybrid inorganic organic matrix precursor, a matrix precursor, and a light figure formation system equipped with an optical activity monomer, and the process which forms the hybrid inorganic organic matrix which is made to harden mixture and is equipped with a light figure formation system, and the matrix and the light figure formation system became independent of.

[Claim 2] The process according to claim 1 further equipped with the process which performs the precure of a matrix precursor before mixing a matrix precursor and a light figure formation system.

[Claim 3] The process according to claim 1 which a light figure formation system equips with a photopolymerization initiator further.

[Claim 4] The process according to claim 1 whose hardening is heat curing.

[Claim 5] The process according to claim 1 in which a matrix precursor reacts to according to the device of condensation, and forms a matrix.

[Claim 6] It is the process according to claim 1 whose n it is the low alkyl in which it is the metallic element in which a matrix precursor is guided from at least one compound of general formula  $R_n M(OR')^{4-n}$ , and M has a valence more than trivalent, R is alkyl or an allyl compound, and R' has four or less carbon atoms, and is within the limits of 1-2.

[Claim 7] The process according to claim 6 as which M is chosen from silicon, titanium, germanium, a zirconium, vanadium, and aluminum.

[Claim 8] The process according to claim 1 to which a matrix precursor is guided from at least one 3 organic-functions organic alkoxysilane and which a matrix equips with a branching siloxane ladder type network.

[Claim 9] The process according to claim 8 guided from the matter with which a matrix precursor is equipped with at least one of methyl triethoxysilane, and the phenyltriethoxysilane and dimethyl diethoxysilane.

[Claim 10] The process according to claim 8 further equipped with the process which performs the precure of a matrix precursor before mixing a matrix precursor with a light figure formation system.

[Claim 11] The process according to claim 10 further equipped with the process which mixes a matrix precursor with a solvent.

[Claim 12] The process according to claim 11 whose solvent is an acetone.

[Claim 13] The process of claim 10 performed at the temperature whose precure is about 100-160 degrees C.

[Claim 14] The process according to claim 10 to which hardening is carried out at the temperature which is about 60-80 degrees C.

[Claim 15] The process according to claim 8 which a light figure formation system equips with a photopolymerization initiator further.

[Claim 16] The optical recording medium which it is the light figure formation system arranged into the hybrid inorganic organic matrix and the matrix, and a light figure formation system is equipped with an optical activity monomer, and is equipped with the light figure formation system in which the chemical property which the matrix and the light figure formation system became independent of is shown.

[Claim 17] The optical recording medium according to claim 16 with which a medium is manufactured according to a process according to claim 1.

[Claim 18] The optical recording medium according to claim 16 with which a medium is manufactured

according to a process according to claim 6.

[Claim 19] The optical recording medium according to claim 16 with which a medium is manufactured according to a process according to claim 8.

[Claim 20] The optical recording medium according to claim 16 with which a matrix is formed as a layer thicker than 1mm.

[Claim 21] The optical recording medium according to claim 20 by which a layer is supported with the sheet of at least one sheet of the ingredient chosen from glass and plastics.

[Claim 22] The optical recording medium according to claim 16 with which a light figure formation system is further equipped with a photopolymerization initiator.

[Claim 23] The optical recording medium according to claim 16 with which a matrix has a glass transition temperature higher than 45 degrees C.

[Claim 24] The process of holography equipped with the process which shows the chemical property from which are the process which irradiates the field where the optical recording medium was chosen, the optical recording medium was equipped with the light figure formation system arranged into the hybrid inorganic organic matrix and the matrix, and the light figure formation system was equipped with the optical activity monomer, and the matrix and the light figure formation system became independent of.

[Claim 25] The process according to claim 24 from which a hybrid inorganic organic matrix is manufactured in a process according to claim 1.

[Claim 26] The process according to claim 24 from which a hybrid inorganic organic matrix is manufactured in a process according to claim 8.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a useful medium especially by the holography storage system about an information storage medium.

[0002]

[Description of the Prior Art] The developer of an information storage device and an approach is continuing pursuing increasing storage capacity. As a part of this development, the memory system, especially holography system of a page method have been proposed as what is replaced with the conventional memory apparatus. A page method system is related with storage and read-out of data. [ a 2-dimensional whole page ] Especially record light passes the two-dimensional array showing the page of data of a dark transparent field, and a holography system memorizes the holography expression of a page by three dimensions as a pattern of the changing refractive index and/or absorption by which the imprint (imprinted) was carried out to the storage. The holography system is generally explained by "Holographic Memories (holography memory)" (Scientific American, November, 1995), such as D.Psaltis, and the indication is included in this specification by reference. The one approach of holography storage is phase correlation multiplexer holography, it is explained by the U.S. Pat. No. 5,719,691 number (February 17, 1998 issue), and the indication is included in this specification by reference. By phase correlation multiplexer holography, a reference beam beam passes a phase mask, crosses in the signal beam which passed the array showing data, and a record medium, and forms a hologram into a medium. It is enabled for the relation between a phase mask and a reference beam to modulate the phase of a reference beam by [ which data follow ] being adjusted for every page, and to memorize data to the duplication field in a medium. This data is behind reconstructed by letting a reference beam pass to the original storage location by the same phase modulation as being used between data storage.

[0003] The function of a holography storage system is partially restricted by the storage. As a storage for the purpose of research, the lithium niobate with which iron was doped has been used for years. However, lithium niobate is expensive, its sensibility is bad and the inclination which a noise produces is between read-out of the memorized information. The thing which comes to follow has been called for especially in the field of a photosensitive polymer film. For example, "Photopolymers for Holograph (optical polymer of a holography sake)" (SPIE OE / laser meeting, 1212-03, California Los Angeles, 1990), such as W.K.Smothers. The ingredient currently explained with this report contains the light figure formation system of a liquid monomer ingredient and a photopolymerization initiator (photoinitiator) (the polymerization of a monomer is promoted when exposed to light) in an inactive matrix organic polymer substantially to exposure light. While writing information in the ingredient, the polymerization of the monomer is carried out in an exposed region (it lets the inside of the array which expresses data for record light pass). Since the concentration of a monomer becomes low as a result, the monomer of the dark field of an ingredient which has not been exposed is diffused in an exposed region. The concentration gradient produced by the polymerization and its result brings about change of a refractive index, and forms the hologram containing data. since joining (deposition) of the prior shaping matrix material which contains a light figure formation system also in a misfortune needs use of a solvent, in order to enable suitable evaporation of a solvent -- the thickness of an ingredient -- only [ for example, ] -- it is restricted to about 150 micrometers. Furthermore, 4 - 10% of bulk contraction (bulk shrinkage) caused by the polymerization has effect harmful to the dependability of data retrieval ("bulk" shows that contraction takes place over the whole ingredient).

[0004] As for the United States patent application sequence number 08th / No. 698,142 (an applicant's

reference number Colvin-Harris-Kats-Schilling 1-2-16-10), the indication is included in this specification by reference about a polymer holography medium. A medium mixes an optical activity monomer with an oligomer matrix precursor, it is formed by carrying out photo-curing of the mixture, and the (a) matrix is formed from oligomer, and it enables it to use a part of (b) monomer [ at least ] for holography record therefore, not reacted. Thickening is possible to 1mm or more (since a solvent is unnecessary to joining of these ingredients, for example, since mixture is a liquid). Probably, higher resolution will be possible when bulk contraction of the medium between writing can be restricted, although the ingredient has many attributes.

[0005] The attempt which offers the light figure formation system which contains a monomer in a glass matrix has also been made. U.S. Pat. No. 4,842,968 is indicating the porous glass matrix from which the hole is filled with the light figure formation system. Porous glass is put in by the container of a light figure formation system, and a light figure formation system is diffused in a hole in this. After being exposed to light, a light figure formation system is not exposed, namely, the part by which a polymerization is not carried out needs to remove from a hole with a solvent, and it goes into the hole with which typically another ingredient became empty instead. In contrast with a medium including a polymer matrix, a glass matrix offers the integrity on desirable structure, and enables formation of a comparatively thick (for example, it exceeds 1mm) optical recording medium useful to a holography storage system. However, the medium of this patent has some practical faults. In order to remove an adiaborous monomer especially, a complicated chemical treatment is required, and the tolerance at the time of defining the structure in prior shaping glass, a volume percent porosity rate, the magnitude of a hole, and link of a hole is low.

[0006] Therefore, the further advance is required although manufacture of the optical recording medium suitable for using it by the holography storage system has progressed. In case chemical and structural integrity can be improved, and it can form in a layer having no complicated chemical treatment and comparatively thick (for example, it exceeds 1mm) and the property of a matrix is chosen especially, a medium with some tolerance is desirable.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention relates to the process of the holography using the manufacture process of the improved optical recording medium suitable for using by the holography storage system, and a medium, and a medium. The light figure formation system by which this medium is equipped with one or more optical activity organic monomers into it including a hybrid inorganic organic three-dimensions matrix is arranged. It is effective that a matrix is vitrified including the three-dimensions inorganic foundation (for example, Si-O-Si-O) to which, as for the hybrid inorganic organic matrix, the organic part (for example, alkyl and/or an allyl compound) was given. (At least 45-degree C Tg is shown to a glass transition temperature (Tg) as high at least 20 degrees C than service temperature as "vitrified", and a type target.) This detail Kakiage and an optical activity monomer may be molecules polymerization-ized in response to exposure in the light of specific wavelength, and may be induction from other ingredients (for example, photopolymerization initiator) by other ingredients exposing it to light, even if it carries out the direct reaction of this to light.

[0008] A record medium offers the precursor of a hybrid inorganic organic matrix, mixes a matrix precursor with a light figure formation system, and is manufactured by forming a matrix (in situ) in the location even if it stiffening the mixture ("the location of a basis" (in situ) means that a matrix is formed in the condition that a light figure formation system exists). Although a matrix and a light figure formation system are chosen so that the independent chemical property may be shown, as for this, that the structure of hologram record of the structure of matrix formation differs, i.e., the process in which a matrix is formed from a precursor, means not guiding the polymerization of (a) light activity monomer substantially, and not preventing the polymerization of consecutiveness of a monomer substantially between the writing of the (b) hologram. For example, a matrix is typically formed of heat curing of a precursor, and on the other hand, the optical activity monomer of a light figure formation system is designed so that a polymerization may be carried out by exposure to radiation. Therefore, although matrix formation does not affect substantially the information storage capacity of a light figure formation system typically, the heat induction polymerization of an optical activity monomer happens between matrix hardening typically.

[0009] A hybrid matrix precursor is  $R_n M(OR')_{4-n}$  typically. It is the oligomer guided by hydrolysis and condensation from the compound expressed. M is a metallic element which has a valence more than trivalent [ , such as silicon, titanium, germanium, a zirconium, vanadium, and aluminum, ] here (it is considered in the purpose of this invention that silicon is a metallic element), R is alkyl or allyl compounds, such as methyl or phenyl, R' is low alkyl which has a maximum of four carbon atoms, and n is within the

limits of 1-2. Effectively, this becomes the final matrix of the branching siloxane ladder type network (branch siloxane ladder network) where the organic part (and a residual hydroxy group and an alkoxy group) was attached as a result including the oligomer to which the hybrid matrix precursor was guided from 3 organic-functions organic alkoxy silane (trifunctional organoalkoxy silane) (namely, organic triethoxy silane). (A branching siloxane ladder-like network is a three-dimensions network of Si-O-Si-O formed from the hydrolysis condensation of the organic alkoxy silane of three organic functions and two organic functions, and at least 20% of Si atom is combined with three O atoms here.)

[0010] Typically, before mixing with a light figure formation system, the precure of the matrix precursor is carried out. (A "precure" shows the process which raises the viscosity of a precursor by guiding condensation further.) Since matrix structure is partially formed as a result of a precure before adding a light figure formation system typically, in order to avoid substantially the heat induction polymerization of an optical activity monomer which happens without a precure process, it is possible to fully perform final hardening at \*\*\*\*\* time amount and temperature. (An "early stage" shows the polymerization of the optical activity monomer in front of the write-in process of data.)

[0011] The hybrid nature of a matrix material brings about some advantages. Stability thermal [ an inorganic foundation ], mechanical, and chemical is brought about. Moreover, an inorganic foundation reduces both the massive viscoelasticity creep typically shown by the medium which uses an organic polymer matrix, and bulk-polymerization induction contraction. The organic part given to the foundation offers a matrix precursor, that [ organic component (for example, optical activity monomer) ] of a light figure formation system, and compatibility, and enables desirable diffusion of the light figure formation system in a matrix precursor between manufactures of a medium. Furthermore, organic big parts, such as an allyl compound, increase the free volume of a matrix, and reduce a network consistency. Thus, if a network consistency becomes low, the process which therefore memorizes data so that may ease diffusion of the monomer within the matrix between exposure will be improved. Furthermore, selection of an organic part enables adjustment of the physical characteristic of a matrix.

[0012] Therefore, this invention offers the optical recording medium which has the hybrid inorganic organic matrix which brings about chemical and mechanical stability, in case it chooses the property of a matrix, it gives some tolerance, and it enables formation in a comparatively thick layer.

[0013]

[Embodiment of the Invention] A hybrid inorganic organic matrix precursor is offered according to the process of this invention. A matrix precursor and the oligomer ingredient by which condensation was carried out typically partly further are mixed with the light figure formation system which contains typically one or more optical activity organic monomers and the component of additions, such as a photopolymerization initiator. Then, mixture is hardened and forms a final matrix. (In the purpose of this invention, "inorganic" shows the element chosen from four groups of the periodic table, five groups, 13 groups, and 14 groups.) These groups are defined by the 12th edition (epitome chemistry lexicon of HORI) of Hawley's Condensed Chemical Dictionary. A matrix and a light figure formation system are chosen so that the independent chemical property may be shown. This That the structure of matrix formation differs from the structure of hologram \*\*\*\*, i.e., the process in which a matrix is formed from a precursor (a) It means not guiding the polymerization of an optical activity monomer substantially, and not preventing the polymerization of a consecutive monomer substantially between the writing of the (b) hologram. Therefore, it secures that the independent chemical property does not affect it substantially [ matrix formation of the location of a basis ] in the information storage capacity of a light figure formation system. A matrix is typically formed of heat curing of a precursor. Since the optical activity monomer of a light figure formation system is designed so that it may not react to a matrix formation condition comparatively so that a polymerization may be carried out by exposure to an exposure and, matrix formation does not affect a light figure formation system substantially typically. However, some heat induction polymerizations of an optical activity monomer happen typically between matrix hardening as above-mentioned. (Inhibition of a consecutive polymerization makes reference in possibility of bringing about formation of the class to which matrix formation interferes in the polymerization of for example, an optical activity monomer.)

[0014] A hybrid matrix precursor is  $R_n M(OR')_{4-n}$  typically. It is the oligomer guided from the compound expressed. Here M It is the metallic element which has a valence more than trivalent [, such as silicon, titanium, germanium, a zirconium, vanadium, and aluminum, ] (it is considered in the purpose of this invention that silicon is a metallic element). R is alkyl or allyl compounds, such as methyl or phenyl, R' is low alkyl which has a maximum of four carbon atoms, and n is within the limits of 1-2. A part of precursors [ at least ] need to be three organic functions ( $n=1$ ), in order to offer three-dimensions matrix structure. It is

possible for an oligomer precursor, especially siloxane oligomer to come to hand. Or in that case, although it is possible to obtain a monomer precursor, related oligomer is formed at a certain time before the process which manufactures an optical recording medium, before mixing a precursor with a light figure formation system typically. Before mixing with a light figure formation system, by obtaining or forming an oligomer precursor, the \*\*\*\*\* last hardening is attained more and, therefore, the possibility of the preliminary polymerization of an optical activity monomer decreases.

[0015] Matrix formation takes place according to the well-known device of alkoxide sol gelation study typically. For example, C.J.Brinker etc., "Sol-Gel Science : Refer to Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing (physics and chemistry of sol gel science-sol gel processing)" (Academic Press, 1990). In hardening of a 3 organic-functions oligomer precursor, according to standard alkoxide sol gelation study, a precursor forms a three-dimensions network by this including the further condensation. The organic part given to the foundation of a final hardening matrix affects the property (for example, flexibility, impact resistance nature, thermal shock resistance, a refractive index, a consistency, abrasion resistance nature) of a medium. In order to offer a desirable property, it is possible to use the combination of an organic part (for example, both methyl and phenyl). For example, methyl raises the compatibility of a hybrid matrix precursor and a light figure formation system, and enables use of a \*\*\*\*\* hardening condition. Moreover, a phenyl group offers this compatibility, although the rate of hardening falls. Since the size of phenyl is large, a phenyl group lowers the network consistency of a matrix compared with the matrix which increases free volume and has only a methyl part. A low network consistency promotes diffusion of the optical activity organic monomer between the writing of data, and gives some flexibility to a matrix. (When a matrix precursor is guided from hydrolysis and condensation of 3 organic-functions organic alkoxysilane, diffusion is also strengthened by including a dimethylsilyl radical in the foundation of a matrix.) Although this raises thermal shock resistance again, the condensation rate of a matrix is lowered. The organic part (for example, above-mentioned R') removed by the condensation reaction affects the formation rate of a matrix typically. For example, according to the well-known inclination for the reaction time of a larger alkoxy group to become late, the precursor to which the methoxy group was given reacts more quickly than the precursor to which the typical more large ethoxy radical was given.

[0016] As a selectable thing, the precure of the hybrid matrix precursor is carried out before mixing with a light figure formation system, namely, in the case of an oligomer matrix precursor, condensation is further carried out. In order to promote the condensation of a matrix precursor, when a precure is used, although the \*\*\*\*\* last hardening is generally required more, this is because the last hardening is performed by the oligomer of the mixture of a matrix precursor / light figure formation system by which condensation was carried out substantially. That \*\*\*\*\* hardening is more advantageous is the point that the damage to light figure formation systems, such as heat induction preliminary polymerization of an optical activity monomer, is reduced generally. Although a precure is performed to extent which enables substantial diffusion of the light figure formation system in a precure precursor, the conditions of a precure change according to a specific hybrid matrix precursor. Furthermore, in order to thin a precursor after a precure, it is possible to add organic solvents, such as an acetone. Typically, a precure is the temperature of the range of 100-200 degrees C; and is 1-hour sheep Michiyuki \*\*\*\*\*. A control sample offers easily the information about the conditions which can receive a precure.

[0017] Before mixing a light figure formation system with a hybrid matrix precursor (irrespective of [ whether the precure is carried out ]), typically, the viscosity of a precursor is adjusted to about 1000cps or less by addition of a solvent, and mixing is urged to it by it. application of heat -- and it is possible to adjust viscosity by use of/or a solvent. The alkanol which has a maximum of four carbon atoms, and the ketone which has a maximum of four carbon atoms are contained in the solvent suitable for this invention. Here, alkanol and a ketone are vaporizable from the mixture of a matrix precursor ingredient / light figure formation system at the temperature of less than about 80 degrees C. The acetone is useful about especially various matrix precursor ingredients, especially the precursor ingredient which has the foundation (siloxane-based backbone) of the siloxane base. When a solvent is used, the viscosity of a precursor is reduced, a solvent is typically mixed with a matrix precursor first, and a light figure formation system is continuously mixed with the precursor by which the solvation was carried out. Although the solvent is useful especially when the precure of the matrix precursor is carried out, that is because a precure raises the viscosity of the matrix aforementioned matter. When mixing, a hybrid matrix precursor and a light figure formation system form the solution of a light figure formation system effectively in the hybrid matrix precursor by which the solvation was carried out. The lump of a solvent is removed by becoming hot slowly under a vacuum, and, further thereby, matrix condensation is demanded from him. This process is stopped when desirable weight

is obtained.

[0018] Including an optical activity organic monomer, when this exposes a light figure formation system to the light which passed the array showing the page of data, as for a light figure formation system, a polymerization is guided. In response to the monomer of the smaller amount of the exposure field you were made to produce by the polymerization, an additional monomer is diffused in an exposed region from a dark place. The difference of a polymerization and the monomer concentration as the result causes change of a refractive index, and forms the hologram of the data carried by record light. Various useful monomers (it is typically called an optical monomer) are well-known in a related technique, and useful in this invention. Refer to "the Photopolymers for Holography (optical polymer for holography)" (SPIE OE / laser meeting, 1212-03, California Los Angeles, 1990), such as the United States patent application sequence number 08th / No. 698,142, and W.K.Smothers. Both are mentioned above. As consideration at the time of choosing an optical monomer, the contrast between the refractive index of a monomer especially the refractive index of a monomer, and the refractive index of a matrix and the reactant rate (rate of reactivity) of a monomer are contained. The monomer suitable for the medium of this invention contains AKURI acid monomers, such as isobornyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, and diethylene-glycol-monoethyl-ether acrylate. The monomer which has other functional groups, such as epoxide and vinyl ether, is also suitable. It is possible to use the monomer which strengthens contrast between the part which the medium exposed, and the part which has not been exposed. Acrylate, such as 2-NAPUCHIRU-1-oxy-ethyl acrylate and 2 (N-carbazoyl-1-oxy-ethyl) acrylate, is contained in the monomer which strengthens these contrast. Moreover, it is possible to use the monomer which shows a comparatively low refractive index (less than [ for example, ] 1.50). The mixture of a monomer is useful in order to offer a desirable property in some situations.

[0019] Typically, a light figure formation system contains a photopolymerization initiator further. Since the thickness of the direct light induction polymerization [ especially ] of the monomer by exposure in light of a record medium increases, it is often difficult. If comparatively exposed to the record light of a low, a photopolymerization initiator will start the polymerization of a monomer chemically and the need for the direct light induction polymerization of a monomer of it will be lost. Generally a photopolymerization initiator can be dissolved in a matrix, it should hardly be influenced by final matrix hardening, but the source of the class which starts the polymerization of a specific optical monomer should be offered. Typically, based on the weight of a light figure formation system, a result with a 0.1 - 5wt% desirable photopolymerization initiator is brought about. It is well-known for this contractor, and the various photopolymerization initiators marketed are suitable for using it by this invention. Moreover, it is possible to use other additives, for example, the inactive diffusate which has a low comparatively high or refractive index, by the light figure formation system.

[0020] The mixture of a matrix precursor and a light figure formation system forms a matrix in response to final matrix hardening in the location of a basis. The last matrix hardening is effectively performed under the conditions which avoid the substantial preliminary polymerization of the optical activity monomer of a light figure formation system. For example, since the optical induction polymerization of a monomer is avoided as above-mentioned, heat matrix hardening is typically effective. (However, it is possible to perform the last matrix hardening using the light of the wavelength to which the polymerization of a monomer is not caused substantially.) however, some optical activity monomers of a light figure formation system lose between heat curing typically -- having -- a polymerization -- or it volatilizes. It is more effective to remain, even after at least 75-mol% of a monomer's hardening, and to remain effectively, even after at least 90-mol %'s hardening. Furthermore, perfect hardening of a hybrid matrix precursor is typically unnecessary. Although it changes with specific precursors used, in order to offer the matrix structure of having the physical characteristic (that is, 20% of the functionality of a potential reactant precursor not reacting) which can be received, generally about 80% of hardening of a precursor is enough. Generally, in order to reduce preliminary polymerization, it is desirable to perform the last hardening at the temperature of less than 100 degrees C. At such temperature, it is often necessary for several hours or several days to perform hardening. In order to determine the conditions of hardening suitable about the parameter of a desirable lot, a control sample is used easily. If hardening is completed, the optical recording medium is [ by the above holography approaches ] ready for performing data storage, for example.

[0021] In the effective example, a hybrid matrix precursor is organic siloxane oligomer guided from hydrolysis and condensation of one or more 3 organic-functions organic alkoxysilane (for example, triethoxysilane). Especially useful 3 organic-functions organic alkoxysilane contains the mixture of both methyl triethoxysilane, phenyltriethoxysilane, and methyl triethoxysilane and phenyltriethoxysilane. Moreover, in order to offer a desirable physical characteristic, it is possible for some 2 organic-functions



organic alkoxysilane, such as a dialkoxysilane, to be included. If 2 organic-functions organic alkoxysilane exists especially, since the bridge formation concentration (cross-link density) of a matrix will fall, it is thought that diffusion of the optical activity monomer in a medium is promoted. Since formation of an oligomer precursor is attained by hydrolysis and condensation, it forms a branching siloxane ladder type network. This oligomer formation process is typically performed before a precure, and such various oligomer ingredients are marketed. As mentioned above, an organic part raises the solubility of the optical activity organic monomer in a precursor, and divides and gives flexibility a little to the last siloxane matrix. It is possible to be in the condition of the solid-state known as a liquid or a flake, and for organic alkoxysilane to come to hand by marketing as organic siloxane oligomer hydrolyzed partially. When an organic siloxane oligomer flake is used, it mixes with a solvent (typically butanol) and a solution is formed. moreover, a liquid organic siloxane matrix precursor (it does not ask whether it is a monomer, or is oligomer, or they are both a monomer and oligomer) -- a solvent -- in addition, it is also possible to adjust the viscosity of a precursor to desirable level. Since an acetone does not have the little deer need in order to reduce viscosity greatly, it is effective especially for this purpose. A precure is effectively performed by the oligomer organic siloxane precursor. To the midst before a precure, a part of product (generally it is volatility) of a solvent and condensation evaporates typically. Generally a precure is about 100-160 degrees C in temperature, and an about 10-minute less or equal is short-time \*\*\*\*\* comparatively. A precure promotes the condensation of an oligomer precursor further and raises viscosity.

[0022] It is typically mixed with a solvent and the organic alkoxysilane matrix precursor by which the precure was carried out lowers viscosity, in order to promote mixing with a light figure formation system. Then, the lump of a solvent advances condensation of a matrix further as mentioned above by being removed by becoming hot gently under a vacuum, and carrying out like this. And this process is stopped when desirable weight is reached. Then, finally mixture is hardened and forms the matrix of an inorganic organic branching siloxane ladder type network in the location of a basis. the effectiveness of a precure -- the last hardening -- typical -- about 60-80 degrees C -- it is low temperature comparatively and is carried out comparatively long duration (exceeding 50 hours). The range of this temperature is enough in order to continue the condensation started between precures, but generally, in order to reduce the preliminary polymerization of the optical activity monomer in a light figure formation system, it is low enough. In order to form a useful medium, it is not necessary to harden a siloxane matrix completely. As generally mentioned above, in order to offer desirable structure integrity, about 80% of hardening is typically suitable.

[0023] Manufacture of a record medium includes making the mixture of a matrix precursor / light figure formation system deposit between two plates typically using a gasket to include liquid mixture. Although a plate is glass typically, it is also possible to use the ingredient (for example, plastics, such as a polycarbonate or Pori (methyl methacrylate)) of an and also [ it is transparency ] to the radiation used in order to write in data. In order to maintain thickness desirable about a record medium, it is possible to use a spacer between plates. It is possible to bring stress to a plate by contraction of an ingredient between matrix hardening. This stress changes the parallelism and/or spacing of a plate, and, therefore, has a bad influence on the optical property of a medium. In order to reduce such effect, it is useful to put a plate on the equipment containing the mount (for example, vacuum chuck) which can be adjusted according to change of parallelism and/or spacing. It is possible to supervise parallelism and to perform required adjustment with such equipment, using the conventional interference analysis.

[0024] Drawing 7 shows the base element of the holography system 10 suitable for using it with the optical recording medium of this invention. A system 10 contains a modulator 12, an optical recording medium 14, and a sensor 16. A modulator 12 is equipment which can express the information on a 2-dimensional page with light. Equipment 12 is space light modulation equipment typically connected to the coding equipment which encodes 1-page information to a modulator. Based on coding, equipment 12 lets alternatively the part of the signal beam 20 which passes equipment 12 pass, or prevents it. Thus, a beam 20 is encoded in an information page image. A page image is memorized by interfering in the signal beam 20 which is a reference beam 22 and was encoded in the location of on an optical recording medium 14 or inside. This interference brings about the interference pattern (namely, hologram) regarded by the polymerization by which optical induction was carried out into the medium 14 as the refractive index which changes, for example, and/or a pattern of absorption. For example, it is possible by changing the include angle of a reference beam 22, wavelength, or a phase to memorize one or more holography images in one location, or to memorize a hologram in a duplication location. Typically, the signal beam 20 passes a lens 30, before crossing by the reference beam 22 in a medium 14. A reference beam 22 is able to pass a lens 32 before this crossover.

[0025] After an image process is completed, a record medium 14 receives the flood exposure (flood exposure) which carries out the polymerization of the optical remaining activity ingredient. Therefore, this flood exposure fixes a system in photograph-semantics. Then, it is possible by making a medium (like [ above-mentioned / of the case in phase correlation multiplexer holography ]) 14, and a reference beam 22 cross with the same location, and the same include angle as a reference beam 22 being turned between informational storage, wavelength or a phase to retrieve information. The reconstructed information page passes a lens 34 and is detected by the sensor 16. For example, a sensor 16 is charge equipment or an active pixel sensor. Typically, a sensor 16 is attached in the equipment which decodes an information page.

[0026] The record medium of example 1 some was manufactured according to the following processes. The oligomer matrix precursor which was guided from methyl triethoxysilane and phenyltriethoxysilane (the mole ratio of methyl pair phenyl is 1:1) and by which was hydrolyzed partially and condensation was carried out was obtained from Owens-Illinois (Ohio Toledo) by the shape of a flake. The solution (concentration of 0.25 g/cm<sup>3</sup>) of the precursor in an acetone was filtered on the 50-micron mesh screen, in order to remove a particle. Then, the precure was performed by heating mixture to about 120 degrees C with scrambling actively. The residue (it was a condensation product) collected after evaporation of a solvent and stripping (evolution) of ethanol was again dissolved in the acetone. It is based on the residue by which the solvation was carried out at the weight of a 10wt% acrylic-acid lauryl monomer (based on the weight of an initial oligomer matrix precursor), and a monomer, and is a 5wt(s)% CHITANOSHIN organic metal photopolymerization initiator (CGI784 obtained from Ciba-Geigy). After the mixture obtained as a result was heated to about 80 degrees C, it was poured out into the O ring (about 300 micrometers in the diameter of about 3cm, thickness) put on the glass plate. The handsome glass slide was placed on the O ring, and the sample was hardened at 80 degrees C in convection-current oven for 50 hours. The hardened sample was transparent and showed desirable optical quality (for example, that homogeneity is good, the air bubbles, and other internal defects of thickness should be a low).

[0027] The effect of the last matrix resin hardening of Example 1 to an example 2 acrylic-acid lauryl monomer was supervised about two samples using an infrared spectroscopy (IR) and nuclear-magnetic-resonance spectroscopy (NMR). Although the sample was prepared according to Example 1, as for the case of IR analysis, not glass but the NaCl plate was used for it. 10 hours of the spectrum of the beginning were one time interval, and the residual time of hardening is five time intervals, and was acquired with the BOMEN Michelson 100 FTIR spectrometer. NMR analysis of a solid-state sample was performed in zirconium NMR Rota, and the NMR spectrum of C and Si was recorded on Varian Unity 400 spectrometer on the frequency of 100.5MHz and 79.5MHz, respectively. The NMR spectrum was taken at the beginning of a hardening cycle (non spinning spectrum), and was taken at the last of a hardening cycle (being 5.6kHz the Magic angle-type spinning spectrum). When performing NMR analysis, the contact time for 1000 microseconds and 2500 microseconds was used to the wave of H-C and H-Si edited by rectangular cross, respectively. The powerful proton decoupling was used between NMR analysis at both the beginning of hardening, and the last.

[0028] Drawing 1 shows the IR spectrum recorded in the last hardening over 50 hours. It is the acrylic carbonyl stretch (1705cm<sup>-1</sup>) and acrylic C=CH<sub>2</sub> into which survival of the acrylate between hardening was reflected in drawing 2 A and 2B, and this was separated from the data of drawing 1  $R > 1$ . Rocking (wag) Absorption (910cm<sup>-1</sup>) is reflected. In drawing 2 A, peak absorption intensity decreases to about 80% of an original value. However, acetone carbonyl is absorbed in the same wavelength field, and, probably loss of absorption intensity is based on volatilization of the residual solvent between hardening. Drawing 2 B shows the band of the comparatively fixed reinforcement by acrylic CH<sub>2</sub> part in hardening. Since it was made opaque with the organic silicate band, the acrylic C=C band was not able to be used as a monitor. Therefore, IR data did not offer exact quantification of the acrylate survival in a record medium.

[0029] Drawing 3 A and 3B show the NMR spectrum of the sample before the last hardening of 7X and 1X on a tetramethylsilane scale which comes out, respectively. The resonance which corresponds from a medium ingredient was described with the residual acetone. The carbonyl signal (166.3 ppm) was again used, in order to supervise the stability of acrylate between hardening. It is because the aroma resonance of a phenyl siloxane makes acrylic olefin carbon opaque. The signals of methylene and methyl carbon are 58.5 ppm and 18.0 ppm, respectively, and offer the proof of a residual ethoxy radical. It is thought that the small resonance in 0.3 ppm is produced from the 2 organic-functions impurity of a 3 organic-functions precursor on a network. It is shown that the unit of the dimethylsiloxane of a small amount exists. The NMR spectrums after hardening are drawing 4 A and drawing 4 B, and are shown by 6.5X and 1X, respectively. Although that there is no resonance shows the carbonyl signal in the acrylate by which the polymerization

was carried out by 173 ppm, this shows that the monomer was thermally stable on condition that hardening. However, it was shown that the comparison of the spectrum of hardening before and an after remained after about 75% of monomer acrylate's hardening. The acrylic monomer of a small amount is considered to be lost for volatilization (a polymerization by contrast).

[0030] Moreover, NMR offered the information about matrix formation. Drawing 5 shows the chemical structure of the organic siloxane used in Example 1. T0 A basic monomer is expressed and they are T1, T2, and T3. T0 The continuous phase of condensation is expressed from hydrolysis of a monomer. Drawing 6 A and drawing 6 B show the NMR spectrum of last hardening before and the back, respectively, the inferior letter of m shows a methyl part, and the inferior letter of ph shows a phenyl part. Since an organic siloxane is obtained as oligomer hydrolyzed partially, the NMR spectrum of drawing 6 A is mainly T2. T3 It is shown and there is dimethylsiloxane (D2m) of a small amount. It was presumed that extent of hardening before the last hardening, i.e., extent of network formation, was about 84%. Drawing 6 B shows the NMR spectrum after the last hardening. Peaks differ in reinforcement and width of face slightly but similarly. Although drawing 6 B showed that matrix formation took place further between hardening, it was not 100% of reaction.

[0031] Example 3 -- although analysis of fundamental holography was manufactured according to Example 1, thickness of an ingredient was performed to the sample which is 100 micrometers. Shift multiplexer (shift-multiplex) structure was used, now, the hologram which overlaps partially is recorded continuously, it is in the new location of the medium by which each hologram was shifted, and discrimination between read-out was enabled by the Bragg selectivity (Bragg selectivity). The signal and the reference beam were generated by the diode pump duplex frequency YAG laser, and showed the wavelength of 532nm. One non-inclining plane wave hologram was recorded into the medium by exposure for 10 seconds by the reinforcement of about 3 mW/cm<sup>2</sup> (it indicates the direction of a medium perpendicular to the crossing of a reference beam and a signal beam "un-inclining"). The reinforcement of two beams was almost equal and the hologram d spacing was maintained by about 839nm. The phase in early stages of formation of a hologram was supervised on real time, using 1mW HeNe laser emitted by 632nm as a probe beam. Extent of the diffraction by the HeNe probe was used as what shows hologram reinforcement. This approach is qualitatively useful although a HeNe probe does not offer true quantum measurement of hologram reinforcement. The data obtained by the HeNe probe are reflected in drawing 8. Drawing 8 shows that the greatest diffraction efficiency is attained in several seconds.

[0032] After the writing of a hologram, flood hardening of the sample is carried out with a xenon lamp, the filter of the output is carried out and it brings about the reinforcement of 10 mW/cm<sup>2</sup> with a visible spectrum for about 10 - 20 seconds. Flood hardening stabilizes a system to the further photoreaction between read-out of a hologram. In order to test the durability of a hologram, continuation flood lighting was performed for 12 hours. The result after the first flood lighting and the lighting of 12 hours is shown in drawing 9. The medium showed that diffraction efficiency fell slightly after the lighting of 12 hours. It is thought that the structure of this reduction is bleaching of a part of hologram by existence of a photopolymerization initiator. That is, it was superimposed on the absorption grid of a photopolymerization initiator to the plane wave hologram. Reinforcement did not deteriorate for the hologram to which residual diffraction was caused with the refractive-index pattern of photopolymerization, but the lasting thing was observed.

[0033] If the specification of this invention and practice which were indicated on these specifications are taken into consideration, other examples of this invention will be clear to this contractor.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

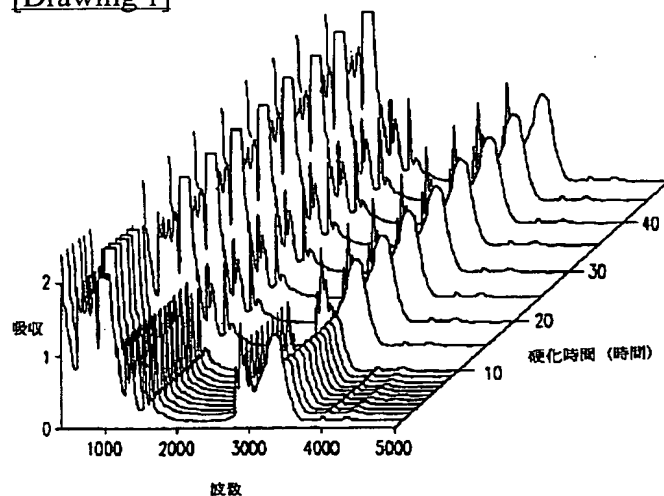
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

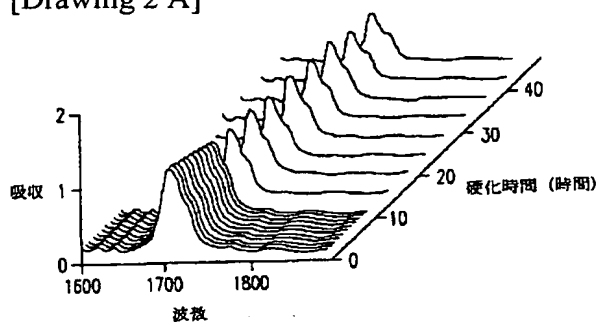
DRAWINGS

---

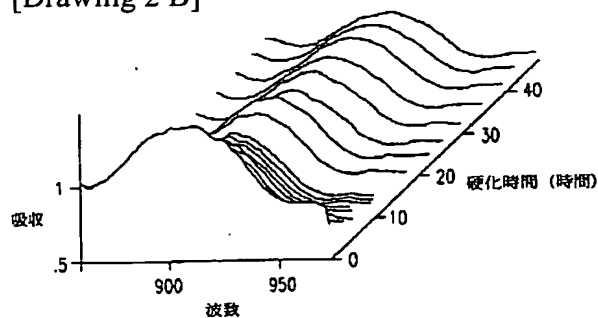
[Drawing 1]



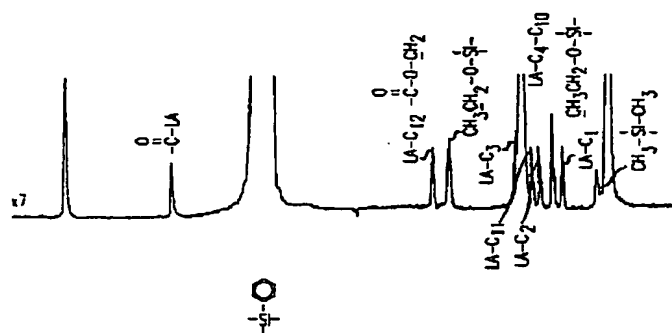
[Drawing 2 A]



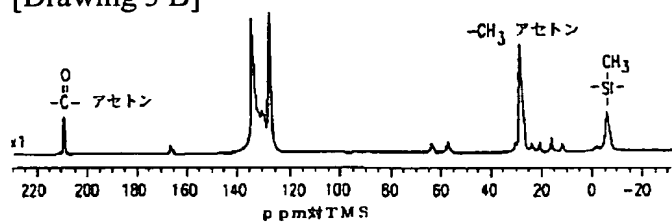
[Drawing 2 B]



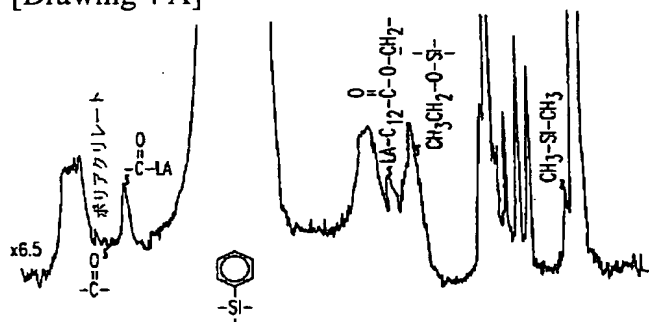
[Drawing 3 A]



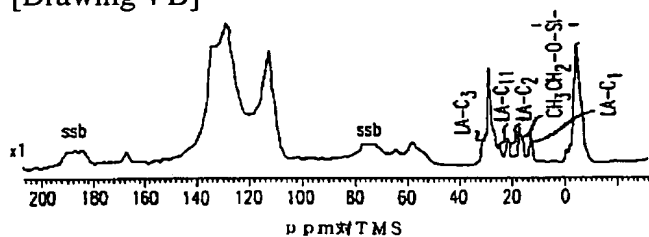
[Drawing 3 B]



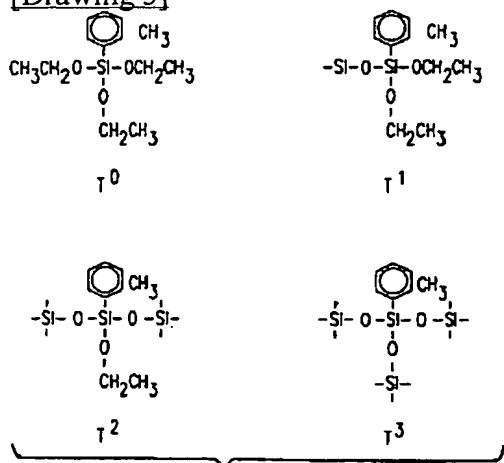
[Drawing 4 A]



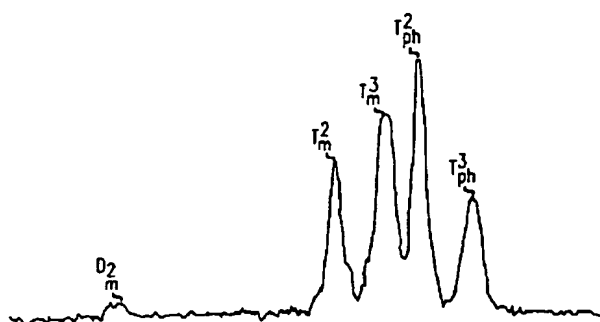
[Drawing 4 B]



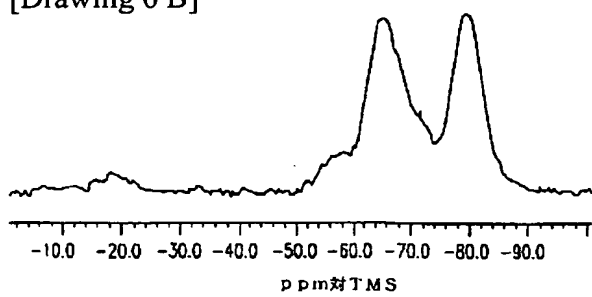
[Drawing 5]



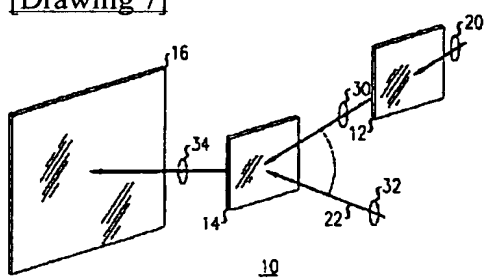
[Drawing 6 A]



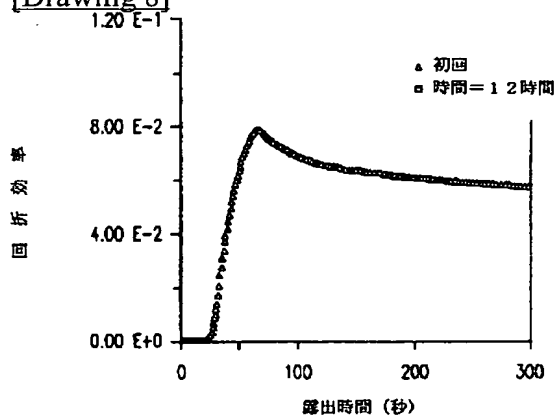
[Drawing 6 B]



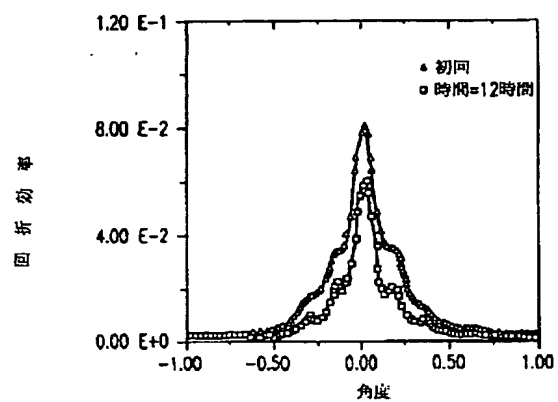
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-344917

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 0 3 H 1/04

G 0 3 H 1/04

C 0 8 F 2/46

C 0 8 F 2/46

G 0 3 F 7/004

5 2 1

G 0 3 F 7/004

5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数26 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-44110

(22) 出願日 平成11年(1999) 2月23日

(31) 優先権主張番号 09/027596

(32) 優先日 1998年2月23日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596092698

ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レーテッドアメリカ合衆国, 07974-0636 ニュージ  
ャーシー, マレイ ヒル, マウンテン ア  
ヴェニュー 600

(72) 発明者 エドウィン アーサー チャンドロス

アメリカ合衆国 07974 ニュージャーク  
イ, マレイ ヒル, ハンタードン プウル  
ヴァード 14

(74) 代理人 弁理士 岡部 正夫 (外11名)

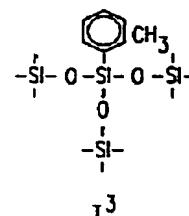
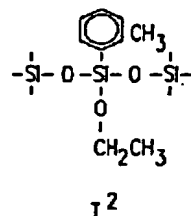
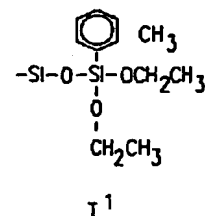
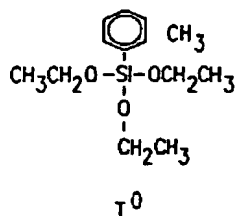
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属化磁性基板を備える装置の製造プロセス

(57) 【要約】

【課題】 ホログラフィー記憶システムで用いるのに適した光記録媒体を提供する。

【解決手段】 光記録媒体は、ガラス状のハイブリッド無機有機三次元マトリックスを含み、その中に、1つ以上の光活性有機モノマーを備える光像形成システムが配されている。媒体は、ハイブリッド無機有機マトリックスの前駆物質を提供し、マトリックス前駆物質を光像形成システムと混合し、かつマトリックス前駆物質を硬化させてもとの位置でマトリックスを形成することによって製造される。ハイブリッドマトリックス前駆物質は、典型的には  $R_n M (OR')_{4-n}$  と表される化合物から誘導されるオリゴマーであり、ここで M は、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、またはアルミニウムなどの3価以上の原子価を有する金属元素であり、R はアルキルまたはアリルであり、R' は低アルキルであり、n は1～2の範囲内である。マトリックス材料のハイブリッド性は、いくつかの利点をもたらす。





1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイブリッド無機有機マトリックス前駆物質を提供する工程と、マトリックス前駆物質と、光活性モノマーを備える光像形成システムとを混合する工程と、混合物を硬化させて、光像形成システムを備えるハイブリッド無機有機マトリックスを形成する工程であって、マトリックスおよび光像形成システムが独立した化学的性質を示す工程とを備える、光記録媒体の形成プロセス。

【請求項2】 マトリックス前駆物質と光像形成システムとを混合する前にマトリックス前駆物質の早期硬化を行う工程をさらに備える、請求項1記載のプロセス。

【請求項3】 光像形成システムがさらに光重合開始剤を備える、請求項1記載のプロセス。

【請求項4】 硬化が熱硬化である請求項1記載のプロセス。

【請求項5】 マトリックス前駆物質が縮合の機構により反応してマトリックスを形成する、請求項1記載のプロセス。

【請求項6】 マトリックス前駆物質が、一般的な式  $R_n M (OR')_{4-n}$  の少なくとも1つの化合物から誘導されるものであり、Mが3価以上の原子価を有する金属元素であり、Rはアルキルまたはアリルであり、R'は4個以下の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1～2の範囲内である、請求項1記載のプロセス。

【請求項7】 Mが、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、およびアルミニウムから選択される、請求項6記載のプロセス。

【請求項8】 マトリックス前駆物質が少なくとも1つの三官能有機アルコキシシランから誘導され、マトリックスが分岐シロキサン梯子型回路網を備える、請求項1記載のプロセス。

【請求項9】 マトリックス前駆物質が、メチルトリエトキシシランと、フェニルトリエトキシシランおよびジメチルジエトキシシランの少なくとも1つとを備える物質から誘導される、請求項8記載のプロセス。

【請求項10】 マトリックス前駆物質を光像形成システムと混合する前にマトリックス前駆物質の早期硬化を行う工程をさらに備える、請求項8記載のプロセス。

【請求項11】 マトリックス前駆物質を溶剤と混合する工程をさらに備える、請求項10記載のプロセス。

【請求項12】 溶剤がアセトンである請求項11記載のプロセス。

【請求項13】 早期硬化が約100～160℃の温度で行われる請求項10のプロセス。

【請求項14】 硬化が約60～80℃の温度で行われる請求項10記載のプロセス。

【請求項15】 光像形成システムがさらに光重合開始剤を備える、請求項8記載のプロセス。

2

【請求項16】 ハイブリッド無機有機マトリックスと、

マトリックスの中に配された光像形成システムであって、光像形成システムが光活性モノマーを備え、マトリックスおよび光像形成システムが独立した化学的性質を示す光像形成システムとを備える、光記録媒体。

【請求項17】 媒体が請求項1記載のプロセスによって製造される、請求項16記載の光記録媒体。

10 【請求項18】 媒体が請求項6記載のプロセスによって製造される、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項19】 媒体が請求項8記載のプロセスによって製造される、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項20】 マトリックスが1mmより厚い層として形成される、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項21】 層が、ガラスおよびプラスチックから選択される材料の少なくとも1枚のシートで支持される、請求項20記載の光記録媒体。

【請求項22】 光像形成システムがさらに光重合開始剤を備える、請求項16記載の光記録媒体。

20 【請求項23】 マトリックスが45℃より高いガラス転移温度を有する、請求項16記載の光記録媒体。

【請求項24】 光記録媒体の選択された領域を照射する工程であって、光記録媒体が、ハイブリッド無機有機マトリックスとマトリックスの中に配された光像形成システムとを備え、光像形成システムが光活性モノマーを備え、またマトリックスおよび光像形成システムが独立した化学的性質を示す工程を備える、ホログラフィーのプロセス。

30 【請求項25】 ハイブリッド無機有機マトリックスが請求項1記載のプロセスで製造される、請求項24記載のプロセス。

【請求項26】 ハイブリッド無機有機マトリックスが請求項8記載のプロセスで製造される、請求項24記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、情報記憶媒体に関し、特にホログラフィー記憶システムで有用な媒体に関する。

40 【0002】

【従来技術および発明が解決しようとする課題】情報記憶装置および方法の開発者は、記憶容量を増やすことを追求し続けている。この開発の一部として、ページ方式のメモリシステム、特にホログラフィーシステムが、従来のメモリ装置に代わるものとして提案されてきた。ページ方式システムは、データの二次元のページ全体の記憶と読み出しに関する。特に、記録光は、データのページを表す暗い透明な領域の二次元配列を通過し、ホログラフィーシステムは、ページのホログラフィー表現を、  
50 記憶媒体にインプリント(imprinted)された変化する

屈折率および／または吸収のパターンとして三次元で記憶する。ホログラフィーシステムは、D. Psaltis等の「Holographic Memories (ホログラフィーメモリ)」

(Scientific American, 1995年11月) で総じて説明されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれている。ホログラフィー記憶の1つの方法は、位相相関マルチプレックスホログラフィーであり、米国特許5, 719, 691号(1998年2月17日発行)で説明されており、その開示は参照により本明細書に組み込まれている。位相相関マルチプレックスホログラフィーでは、参照光ビームは位相マスクを通過し、そしてデータを表す配列を通過した信号ビームと記録媒体の中で交差して、媒体の中にホログラムを形成する。位相マスクと参照ビームの関係が、データの連続するページごとに調整されることにより、参照ビームの位相を調整し、かつ媒体における重複領域にデータを記憶することを可能にする。後にこのデータは、データ記憶の間に用いられるのと同じ位相変調で参照ビームを元の記憶位置に通すことによって再構築される。

【0003】ホログラフィー記憶システムの機能は、記憶媒体によって部分的に制限される。研究目的の記憶媒体としては、鉄がドーパされたニオブ酸リチウムが長年用いられてきた。しかし、ニオブ酸リチウムは高価で、感度が悪く、記憶された情報の読み出しの間にノイズが生じる傾向がある。従って、その代わりになるものが、特に感光性ポリマーフィルムの分野で求められてきた。例えば、W. K. Smothers等の「Photopolymers for Holograph (ホログラフィーのための光ポリマー)」(SPIE OE /レーザー会議、1212-03、カリフォルニア州ロサンゼルス市、1990年)。この記事で説明されている材料は、露出光に対して実質的に不活性なマトリックス有機ポリマーの中に、液体モノマー材料および光重合開始剤(photoinitiator)(光に露出された時にモノマーの重合を促進する)の光像形成システムを含む。情報をその材料に書き込んでいる間に(記録光を、データを表す配列の中を通すことによって)、モノマーは露出領域で重合する。その結果モノマーの濃度が低くなるので、材料の暗い露出していない領域のモノマーは、露出領域に拡散する。重合およびその結果により生じる濃度勾配は、屈折率の変化をもたらし、データを含むホログラムを形成する。不幸にも、光像形成システムを含む事前成形マトリックス材料の溶着(deposition)は溶剤の使用を必要とするので、溶剤の適切な気化を可能にするために、材料の厚さは例えばわずかに約150μmに制限される。さらに、重合によって引き起こされる4~10%のバルク収縮(bulk shrinkage)は、データ検索の信頼性に有害な影響を与える(「バルク」は、収縮が材料の全体にわたって起こることを示す)。

【0004】米国特許出願一連番号第08/698, 142号(出願人の参照番号Colvin-Harris-Kats-Schilling 1-2-16-

10) は、ポリマーホログラフィー媒体に関するものであり、その開示が参照により本明細書に組み込まれる。媒体は、オリゴマーマトリックス前駆物質と光活性モノマーを混合し、その混合物を光硬化することによって形成されるものであり、(a)マトリックスがオリゴマーから形成され、かつ(b)モノマーの少なくとも一部は反応しないままで、よってホログラフィー記録に利用できるようにする。これらの材料の溶着には溶剤は不要なので(混合物が液体であるので)、例えば1mm以上に厚くすることが可能である。材料は多くの属性を有しているが、書き込みの間の媒体のバルク収縮が制限できる場合は、より高い分解能が可能であろう。

【0005】ガラスマトリックスの中にモノマーを含む光像形成システムを提供する試みもなされてきた。米国特許第4, 842, 968号は、孔が光像形成システムで満たされている多孔性ガラスマトリックスを開示している。多孔性ガラスは、光像形成システムの容器に入れられ、この中で光像形成システムは孔に拡散する。光に露出された後で、光像形成システムの露出していない、すなわち重合されていない部分は溶剤によって孔から取り除く必要があり、典型的には別の材料が空になった孔に代わりに入る。ガラスマトリックスは、重合体マトリックスを含む媒体とは対照的に、望ましい構造上の完全性を提供し、かつホログラフィー記憶システムに有用な比較的厚い(例えば1mmを超える)光記録媒体の形成を可能にする。しかし、この特許の媒体にはいくつかの実用上の欠点がある。特に、無反応のモノマーを取り除くために複雑な化学処理が必要であり、また事前成形ガラスにおける構造、容積百分比多孔率、孔の大きさ、孔の相互連結を定義する際の許容度が低い。

【0006】よって、ホログラフィー記憶システムで使用するのに適した光記録媒体の製造は進歩してきたが、さらなる進歩が必要である。特に、化学的および構造的な完全性を改良し、複雑な化学処理なしで比較的厚い(例えば1mmを超える)層で形成することができ、かつマトリックスの特性を選択する際にいくらかの許容度がある媒体が望ましい。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ホログラフィー記憶システムで用いるのに適した改良された光記録媒体、媒体の製造プロセス、および媒体を用いるホログラフィーのプロセスに関する。この媒体は、ハイブリッド無機有機三次元マトリックスを含み、その中に、1つ以上の光活性有機モノマーを備える光像形成システムが配される。ハイブリッド無機有機マトリックスは、有機部分(例えばアルキルおよび／またはアリル)が付された三次元無機土台(例えばSi-O-Si-O)を含み、マトリックスはガラス状であることが効果的である。

(「ガラス状」とは、使用温度よりも少なくとも20℃高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、典型的には少なくとも4

5

5℃の $T_g$ を示す。本明細書上、光活性モノマーは、特定の波長の光への露出に反応して重合化する分子であり、これは光に直接反応してでも、他の材料が光に露出することによる他の材料（例えば光重合開始剤）からの誘導であってもよい。）

【0008】記録媒体は、ハイブリッド無機有機マトリックスの前駆物質を提供し、マトリックス前駆物質を光像形成システムと混合し、そしてその混合物を硬化させてもとの位置で (in situ) マトリックスを形成することによって製造される（「もとの位置で (in situ)」とは、光像形成システムが存在する状態でマトリックスが形成されることを意味する）。マトリックスおよび光像形成システムは、独立した化学的性質を示すように選択されるが、これは、マトリックス形成の仕組みがホログラム記録の仕組みとは異なること、すなわちマトリックスが前駆物質から形成されるプロセスが（a）光活性モノマーの重合を実質的に誘導せず、また（b）ホログラムの書き込みの間にモノマーの後続の重合を実質的には阻止しないことを意味する。例えば、マトリックスは典型的には前駆物質の熱硬化によって形成され、一方、光像形成システムの光活性モノマーは、放射への露出によって重合するように設計される。従って、マトリックス形成は典型的には、光像形成システムの情報記憶能力に実質的には影響を与えないが、光活性モノマーの熱誘導重合は典型的にマトリックス硬化の間に起こる。

【0009】ハイブリッドマトリックス前駆物質は、典型的には  $R_n M (OR')_{4-n}$  で表される化合物から加水分解および縮合によって誘導されたオリゴマーである。ここでMは、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、およびアルミニウムなどの3価以上の原子価を有する金属元素であり（シリコンは本発明の目的において金属元素とみなされる）、Rはメチルまたはフェニルなどのアルキルまたはアリルであり、R'は最高4個の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1～2の範囲内である。効果的には、ハイブリッドマトリックス前駆物質は、三官能有機アルコキシラン (trifunctional organoalkoxysilane)（すなわち有機トリエトキシラン）から誘導されたオリゴマーを含み、これは結果として、有機部分（および残留ヒドロキシ基およびアルコキシ基）が付された分岐シロキサン梯子型回路網 (branch siloxane ladder network) の最終的なマトリックスになる。（分岐シロキサン梯子状網は、三官能および二官能の有機アルコキシランの加水分解縮合から形成される  $Si-O-Si-O$  の三次元網であり、ここで、Si原子の少なくとも20%は3つのO原子に結合される。）

【0010】典型的には、マトリックス前駆物質は、光像形成システムと混合する前に早期硬化される。（「早期硬化」とは、さらに縮合を誘導することによって前駆物質の粘性を高める工程を示す。）早期硬化の結果、典

6

型的には光像形成システムを追加する前にマトリックス構造が部分的に形成されるので、早期硬化工程なしで起こる光活性モノマーの熱誘導重合を実質的に避けるために十分に穏かな時間と温度で最終的な硬化を行うことが可能である。（「早期」とは、データの書き込み工程の前の光活性モノマーの重合を示す。）

【0011】マトリックス材料のハイブリッド性は、いくつかの利点をもたらす。無機土台は、熱的、機械的、かつ化学的な安定をもたらす。また、無機土台は、有機ポリマーマトリックスを用いる媒体によって典型的に示される塊状粘弾性クリープおよび塊状重合誘導収縮の両方を減らす。土台に付された有機部分は、マトリックス前駆物質と光像形成システムの有機成分（例えば光活性モノマー）の互換性を提供し、媒体の製造の間にマトリックス前駆物質中の光像形成システムの望ましい拡散を可能にする。さらに、アリルなどの大きな有機部分は、マトリックスの自由体積を増やし、網密度を減らす。このように網密度が低くなると、露出の間のマトリックス内のモノマーの拡散を緩和するようであり、よってデータを記憶するプロセスを改良する。さらに、有機部分の選択は、マトリックスの物理的特性の調整を可能にする。

【0012】よって、本発明は、化学的かつ機械的な安定をもたらすハイブリッド無機有機マトリックスを有する光記録媒体を提供し、マトリックスの特性を選択する際にいくらかの許容範囲を与え、比較的厚い層での形成を可能にする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のプロセスに従って、ハイブリッド無機有機マトリックス前駆物質が提供される。マトリックス前駆物質、典型的にはさらにいくらか縮合されたオリゴマー材料は、1つ以上の光活性有機モノマーと光重合開始剤などの追加の構成要素とを典型的に含む光像形成システムと混合される。続いて、混合物は硬化されて最終的なマトリックスを形成する。（本発明の目的において、「無機」とは、周期律表の4族、5族、13族、および14族から選択される元素を示す。これらの族は、例えばHawley's Condensed Chemical Dictionary（ホーリーの要約化学辞典）第12版で定義されている。）マトリックスおよび光像形成システムは独立した化学的性質を示すように選択され、これは、マトリックス形成の仕組みがホログラム銘刻の仕組みとは異なること、すなわち、マトリックスが前駆物質から形成されるプロセスは、（a）光活性モノマーの重合を実質的には誘導せず、また（b）ホログラムの書き込みの間に後続のモノマーの重合を実質的に阻止しないことを意味する。よって、独立した化学的性質は、もとの位置のマトリックス形成が光像形成システムの情報記憶能力に実質的に影響を与えないことを確保する。マトリックスは典型的には前駆物質の熱硬化によって形成される。光像形

成システムの光活性モノマーは照射への露出によって重合するように、かつマトリックス形成状態に比較的反応しないように設計されているので、マトリックス形成は典型的には光像形成システムに実質的には影響を与えない。しかし前述のとおり、マトリックス硬化の間に、典型的には光活性モノマーの熱誘導重合がいくらか起こる。(後続の重合の阻止は、マトリックス形成が、例えば、光活性モノマーの重合に干渉する種類の形成をもたらす可能性を言及する。)

【0014】ハイブリッドマトリックス前駆物質は、典型的には  $R_n M(OR')_{4-n}$  で表される化合物から誘導されるオリゴマーであり、ここでMは、シリコン、チタン、ゲルマニウム、ジルコニウム、バナジウム、およびアルミニウムなどの3価以上の原子価を有する金属元素であり(シリコンは本発明の目的において金属元素とみなされる)、Rはメチルまたはフェニルなどのアルキルまたはアリルであり、R'は最大4個の炭素原子を有する低アルキルであり、nは1~2の範囲内である。前駆物質の少なくとも一部は、三次元マトリックス構造を提供するために三官能(n=1)である必要がある。オリゴマー前駆物質、特にシロキサンオリゴマーを入手することが可能である。あるいは、モノマー前駆物質を得ることが可能であるが、その場合は、関連するオリゴマーは、光記録媒体を製造するプロセスの前のある時点で、典型的には前駆物質を光像形成システムと混合する前に形成される。光像形成システムと混合する前にオリゴマー前駆物質を得るまたは形成することによって、より穏かな最終硬化が可能になり、よって光活性モノマーの早期重合の可能性が減る。

【0015】マトリックス形成は、典型的にはアルコキシドゾルゲル化学の公知の機構によって起こる。例えば、C. J. Brinker等の、「Sol-Gel Science: Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing (ゾルゲル科学—ゾルゲル加工の物理と化学)」(Academic Press、1990年)を参照。標準的なアルコキシドゾルゲル化学に従って、三官能オリゴマー前駆物質の硬化はさらなる縮合を含み、これによって前駆物質は三次元網を形成する。最終的な硬化マトリックスの土台に付された有機部分は、媒体の特性(例えば、可撓性、衝撃抵抗性、熱衝撃抵抗性、屈折率、密度、摩耗抵抗性)に影響を与える。望ましい特性を提供するために、有機部分(例えばメチルとフェニルの両方)の組み合わせを用いることが可能である。例えばメチルは、ハイブリッドマトリックス前駆物質と光像形成システムとの相容性を高め、かつ穏かな硬化状態の使用を可能にする。またフェニル基は、硬化の速度が下がるものの、この相容性を提供する。フェニルのサイズが大きいため、フェニル基は、自由体積を増やし、かつメチル部分だけを有するマトリックスと比べてマトリックスの網密度を下げる。低い網密度は、データの書き込みの間の光活性有機モノマーの拡散を促進し、

マトリックスにいくらかの可撓性を与える。(マトリックス前駆物質が三官能有機アルコキシシランの加水分解および縮合から誘導される場合、マトリックスの土台にジメチルシリル基を含めることによって拡散も強化される。これはまた熱衝撃抵抗性を向上させるが、マトリックスの縮合速度を下げる。) 縮合反応で取り除かれる有機部分(例えば上記のR')は、典型的にはマトリックスの形成速度に影響を与える。例えば、より大きいアルコキシ基の反応時間が遅くなるという公知の傾向に従い、メトキシ基が付された前駆物質は、典型的には、より大きいエトキシ基が付された前駆物質よりも速く反応する。

【0016】選択可能なこととして、ハイブリッドマトリックス前駆物質は、光像形成システムとの混合の前に早期硬化される、すなわちオリゴマーマトリックス前駆物質の場合にはさらに縮合される。マトリックス前駆物質の縮合を促進するために早期硬化が用いられる場合、マトリックス前駆物質/光像形成システムの混合物のより穏かな最終硬化が一般的には要求されるが、これは最終硬化が実質的に縮合されたオリゴマーで行われるからである。より穏かな硬化が有利であるのは、光活性モノマーの熱誘導早期重合などの光像形成システムへの損害が概して低減されるという点である。早期硬化は、早期硬化前駆物質における光像形成システムの実質的な拡散を可能にする程度に行われるが、早期硬化の条件は、特定のハイブリッドマトリックス前駆物質に応じて変化する。さらに、早期硬化の後で前駆物質を薄めるために、アセトンなどの有機溶剤を加えることが可能である。典型的には、早期硬化は、100~200℃の範囲の温度で1時間未満行われる。制御サンプルは、早期硬化の受容可能な条件についての情報を容易に提供する。

【0017】ハイブリッドマトリックス前駆物質(早期硬化されているか否かにかかわらず)と光像形成システムを混合する前に、前駆物質の粘性は典型的には溶剤の追加によって約1000cps以下に調整されて、混合を促す。熱の適用によってかつ/または溶剤の使用によって、粘性を調整することが可能である。本発明に適した溶剤には、最大4個の炭素原子を有するアルカノール、および最大4個の炭素原子を有するケトンが含まれる。ここで、アルカノールとケトンは、約80℃未満の温度でマトリックス前駆物質材料/光像形成システムの混合物から気化することができる。アセトンは、特に多様なマトリックス前駆物質材料、特にシロキサン・ベースの土台(siloxane-based backbone)を有する前駆物質材料について有用である。溶剤が用いられる場合、溶剤は典型的には最初にマトリックス前駆物質と混合されて、前駆物質の粘性を減らし、続いて光像形成システムは溶媒和された前駆物質と混合される。溶剤は、マトリックス前駆物質が早期硬化されている場合に特に有用であるが、それは早期硬化がマトリックス前記物質の粘性

を高めるからである。混合する時に、ハイブリッドマトリックス前駆物質および光像形成システムは、溶媒和されたハイブリッドマトリックス前駆物質において光像形成システムの溶液を効果的に形成する。溶剤の塊は真空中でゆっくりと熱することによって取り除かれ、さらにこれによりマトリックス縮合が促される。このプロセスは、望ましい重量が得られたときに中止される。

【0018】光像形成システムは光活性有機モノマーを含み、これは、データのページを表す配列を通過した光に光像形成システムを露出したときに重合が誘導される。重合によって生ぜしめられた照射領域のより少ない量のモノマーに反応して、追加のモノマーは暗所から露出領域に拡散する。重合およびその結果としてのモノマー濃度の差は屈折率の変化を引き起こし、記録光によって運ばれるデータのホログラムを形成する。多様な有用なモノマー（典型的には光モノマーという）は関連技術において公知であり、本発明において有用である。米国特許出願一連番号第08/698,142号およびW. K. Smothers等の「Photopolymers for Holography（ホログラフイーのための光ポリマー）」（SPIE OE/レーザー会議、1212-03、カリフォルニア州ロサンゼルス市、1990年）を参照。両方とも前述されている。光モノマーを選択する際の考慮として、モノマーの屈折率、特にモノマーの屈折率とマトリックスの屈折率との間の対照、ならびにモノマーの反応性速度（rate of reactivity）が含まれる。本発明の媒体に適したモノマーは、イソボルニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアクリレートなどのアクリ酸モノマーを含む。エポキシドおよびビニルエーテルなどの他の官能基を有するモノマーも適している。媒体の露出した部分と露出していない部分の間の対照を強化するモノマーを用いることが可能である。これらの対照を強化するモノマーには、2-ナブチル-1-オキシエチルアクリレートおよび2（N-カルバゾイル-1-オキシエチル）アクリレートなどのアクリル酸塩が含まれる。また、比較的低い屈折率（例えば1.50未満）を示すモノマーを用いることが可能である。モノマーの混合物は、いくつかの状況において望ましい特性を提供するために有用である。

【0019】典型的には、光像形成システムはさらに光重合開始剤を含む。光への露出によるモノマーの直接光誘導重合は、特に記録媒体の厚さが増すので、しばしば困難である。光重合開始剤は、比較的低レベルの記録光に露出されると、モノマーの重合を化学的に開始し、モノマーの直接光誘導重合の必要がなくなる。光重合開始剤は一般的にマトリックスに溶解可能であり、最終的マトリックス硬化によってほとんど影響を受けず、特定の光モノマーの重合を開始する種類の源を提供すべきである。典型的には、光像形成システムの重量に基づいて、0.1〜5wt%の光重合開始剤が望ましい結果をもた

らす。当業者にとって公知であり、かつ市販されている多様な光重合開始剤が、本発明で使用するのに適している。また、光像形成システムで他の添加物、例えば、比較的高いまたは低い屈折率を有する不活性拡散物質を用いることが可能である。

【0020】マトリックス前駆物質と光像形成システムの混合物は、最終的なマトリックス硬化を受けて、もとの位置でマトリックスを形成する。最終マトリックス硬化は、光像形成システムの光活性モノマーの実質的な早期重合を避ける条件下で効果的に行われる。例えば前述のとおり、モノマーの光誘導重合が避けられるので、熱マトリックス硬化は典型的には効果的である。（しかし、モノマーの重合が実質的には引き起こされない波長の光を用いて最終マトリックス硬化を行うことが考えられる。）しかし、熱硬化の間でさえ、光像形成システムのいくらかの光活性モノマーは典型的には失われ、重合または揮発する。効果的には、モノマーの少なくとも75モル%が硬化後も残存し、少なくとも90モル%が硬化後も残存することがより効果的である。さらに、ハイブリッドマトリックス前駆物質の完全な硬化は典型的には不要である。用いられる特定の前駆物質によって異なるが、受容できる物理的特性（すなわち潜在的な反応性前駆物質の官能性の20%が反応しない）を有するマトリックス構造を提供するためには、前駆物質の約80%の硬化が一般的には十分である。一般的には、早期重合を減らすためには、100℃未満の温度で最終硬化を行うことが望ましい。このような温度では、数時間または数日間、硬化を行うことがしばしば必要となる。望ましい一組のパラメータについて適切な硬化の条件を決定するために、制御サンプルが容易に用いられる。硬化が完了すると、光記録媒体は、例えば前述のようなホログラフイー方法による、データ記憶を行う準備ができてい

る。

【0021】効果的な実施例では、ハイブリッドマトリックス前駆物質は、1つ以上の三官能有機アルコキシシラン（例えばトリエトキシシラン）の加水分解および縮合から誘導される有機シロキサンオリゴマーである。特に有用な三官能有機アルコキシシランは、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、およびメチルトリエトキシシランとフェニルトリエトキシシランの両方の混合物を含む。また、望ましい物理的特性を提供するために、ジアルコキシシランなどのいくつかの二官能有機アルコキシシランを含むことが可能である。特に、二官能有機アルコキシシランが存在すると、マトリックスの架橋濃度（cross-link density）が下がるので、媒体における光活性モノマーの拡散を促進すると考えられている。オリゴマー前駆物質の形成は、加水分解と縮合によって達成されるので、分岐シロキサン梯子型回路網を形成する。このオリゴマー形成工程は、典型的には早期硬化の前に行われ、多様なこのようなオリゴマ

一材料が市販されている。前述のように、有機部分は、前駆物質における光活性有機モノマーの溶解性を向上させ、かつ最終シロキサンマトリックスにいくぶん可撓性を分け与える。部分的に加水分解された有機シロキサンオリゴマーとして有機アルコキシシランを、液体またはフレークとして知られる固体の状態で、市販で入手することが可能である。有機シロキサンオリゴマーフレークが用いられる場合は、溶剤（典型的にはブタノール）と混合して溶液を形成する。また、液体有機シロキサンマトリックス前駆物質（モノマーであるか、オリゴマーであるか、またはモノマーとオリゴマーの両方であるか否かを問わない）に溶剤を加えて、前駆物質の粘性を望ましいレベルに調整することも可能である。アセトン、粘性を大きく減らすために少量しか必要がないので、この目的のために特に効果がある。早期硬化は、オリゴマー有機シロキサン前駆物質で効果的に行われる。早期硬化の前または最中に、溶剤および縮合の生成物（一般的には揮発性である）の一部が典型的には気化する。早期硬化は、一般的には約100～160℃の温度で、約10分以下の比較的短時間行われる。早期硬化は、オリゴマー前駆物質の縮合をさらに促進し、粘性を上げる。

【0022】早期硬化された有機アルコキシシランマトリックス前駆物質は、光像形成システムとの混合を促進するために、典型的には溶剤と混合されて粘性を下げる。続いて、前述のように、溶剤の塊は真空中でゆやかに熱することによって取り除かれ、またこうすることによってマトリックスの縮合をさらに進める。そして、望ましい重量に達したときにこのプロセスは中止される。続いて、混合物は最終的に硬化されて、もとの位置で無機有機分岐シロキサン梯子型回路網のマトリックスを形成する。早期硬化の効果により、最終硬化は、典型的には約60～80℃の比較的低温で、比較的長時間

（例えば50時間を超えて）行われる。この温度の範囲は、早期硬化の間に開始された縮合を続けるために十分であるが、一般的に、光像形成システムにおける光活性モノマーの早期重合を減らすためには十分低い。有用な媒体を形成するためには、シロキサンマトリックスを完全に硬化する必要はない。総じて前述したように、望ましい構造完全性を提供するためには約80%の硬化が典型的には適している。

【0023】記録媒体の製造は、典型的には、例えば液体混合物を含むためのガasketを用いて2枚のプレートの間にマトリックス前駆物質／光像形成システムの混合物を堆積させることを含む。プレートは典型的にはガラスであるが、また、データを書き込むために用いられる放射に対して透過な他の材料（例えばポリカーボネートまたはポリ（メタクリル酸メチル）などのプラスチック）を用いることも可能である。記録媒体について望ましい厚さを維持するために、プレートの間にスペーサーを用いることが可能である。マトリックス硬化の間に、

材料の収縮によりプレートに応力をもたらすことが可能である。この応力はプレートの平行度および／または間隔を変え、よって媒体の光特性に悪影響を与える。このような影響を低減するために、平行度および／または間隔の変化に応じて調整できる取付台（例えば真空チャック）を含む装置にプレートを置くことが有用である。このような装置では、従来の干渉計法を用いて平行度を監視し、かつ必要な調整を行うことが可能である。

【0024】図7は、本発明の光記録媒体と共に使用するのに適したホログラフィーシステム10の基本要素を示している。システム10は、変調装置12と、光記録媒体14と、センサー16とを含む。変調装置12は、二次元ページの情報を光で表すことができる装置である。装置12は、典型的には、1ページの情報を変調装置に対して符号化する符号化装置に接続された空間光変調装置である。符号化に基づいて、装置12は、装置12を通過する信号ビーム20の部分を選択的に通したりまたは阻止したりする。このようにして、ビーム20は情報ページイメージで符号化される。ページイメージは、光記録媒体14の上または中の位置で参照ビーム22で、符号化された信号ビーム20を干渉することによって記憶される。この干渉は、例えば変化する屈折率および／または吸収のパターンとして、媒体14の中に光誘導された重合によってとらえられる干渉パターン（すなわちホログラム）をもたらす。例えば、参照ビーム22の角度、波長、または位相を変えることによって、1つ以上のホログラフィーイメージを1つの場所に記憶したり、またはホログラムを重複位置に記憶したりすることが可能である。信号ビーム20は、典型的には、媒体14中において参照ビーム22で交差される前に、レンズ30を通過する。この交差の前に、参照ビーム22がレンズ32を通過することが可能である。

【0025】イメージプロセスが完了した後で、記録媒体14は、残りの光活性材料を重合するフラッド露出

（flood exposure）を受ける。よって、このフラッド露出は、写真的意味においてシステムを固定する。続いて、同じ場所で、そして情報の記憶の間に参照ビーム22が向けられるのと同じ角度、波長、または位相で（前述の位相相関マルチプレックスホログラフィーにおける場合のように）媒体14と参照ビーム22を交差させることによって情報を検索することが可能である。再構築された情報ページはレンズ34を通過し、センサー16によって検出される。例えば、センサー16は、電荷装置またはアクティブピクセルセンサーである。センサー16は、典型的には、情報ページを解読する装置に取り付けられる。

#### 【0026】例1

いくつかの記録媒体が、以下のプロセスに従って製造された。メチルトリエトキシシランおよびフェニルトリエトキシシラン（メチル対フェニルのモル比は1：1）か

13

ら誘導された部分的に加水分解され縮合されたオリゴマーマトリックス前駆物質は、フレーク状で Owens-Illinois 社 (オハイオ州トレド) から得られた。アセトンでの前駆物質の溶液 ( $0.25 \text{ g/cm}^3$  の濃度) は、微粒子を取り除くために、50ミクロンのメッシュスクリーンで濾過された。続いて、混合物を活発にかき混ぜながら約  $120^\circ\text{C}$  まで加熱することによって、早期硬化が行われた。溶剤の蒸発とエタノールの放散 (evolution) の後で回収された残留物 (縮合生成物であった) はアセトンに再び溶解された。溶媒和された残留物に、10wt% のアクリル酸ラウリルモノマー (初期オリゴマーマトリックス前駆物質の重量に基づく)、およびモノマーの重量に基づいて 5wt% のチタノシン有機金属光重合開始剤 (Ciba-Geigy から得られた CGI 784)。その結果得られた混合物は約  $80^\circ\text{C}$  まで加熱されてから、ガラス板に置かれたオリング (直径約 3 cm、厚さ約  $300 \mu\text{m}$ ) 中に注がれた。二枚目のガラススライドがオリングの上に置かれ、サンプルは対流オープンで 50 時間  $80^\circ\text{C}$  で硬化された。硬化されたサンプルは透明で、望ましい光品質 (例えば、厚さの均一性が良好であること、気泡および他の内部欠陥が低レベルであること) を示した。

#### 【0027】例2

アクリル酸ラウリルモノマーに対する例1の最終マトリックス樹脂硬化の影響は、赤外線分光法 (IR) と核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いて、2つのサンプルについて監視された。IR 分析の場合は、サンプルは、例1に従って用意されたが、ガラスではなく NaCl 板を用いた。スペクトルは、最初の 10 時間は 1 時間間隔で、硬化の残り時間は 5 時間間隔で、BOMEN Michelson 100 FTIR 分光計で得られた。固体サンプルの NMR 分析は、ジルコニウム NMR ロータで行われ、C および Si の NMR スペクトルは、それぞれ  $100.5 \text{ MHz}$  と  $79.5 \text{ MHz}$  の周波数で Varian Unity 400 分光計に記録された。NMR スペクトルは硬化サイクルの最初に取られ (ノンスピンングスペクトル)、そして硬化サイクルの最後に取り込まれた ( $5.6 \text{ kHz}$  でマジックアングルスピンングスペクトル)。NMR 分析を行う際に、H-C と H-Si の直交編波に対してそれぞれ  $1000 \mu\text{s}$  と  $2500 \mu\text{s}$  の接触時間が用いられた。硬化の最初と最後の両方で、NMR 分析の間に強力陽子減結合が用いられた。

【0028】図1は、50時間にわたる最終硬化において記録された IR スペクトルを示す。硬化の間のアクリル酸塩の残存は図2Aおよび2Bに反映され、これは図1のデータから分離されたアクリルカルボニルストレッチ ( $1705 \text{ cm}^{-1}$ ) およびアクリル  $\text{C}=\text{CH}_2$  揺動 (wag) 吸収 ( $910 \text{ cm}^{-1}$ ) を反映している。図2Aでは、ピーク吸収強度は、オリジナルの値の約 80% まで減少する。しかし、アセトンカルボニルは、同じ波長

14

領域で吸収し、また吸収強度の損失は、おそらく硬化の間の残留溶剤の揮発による。図2Bは、硬化における、アクリル  $\text{CH}_2$  部分による、比較的一定した強度の帯を示す。アクリル  $\text{C}=\text{C}$  帯は、有機珪酸塩帯によって不透明にされたので、モニターとして用いることはできなかった。従って、IR データは、記録媒体におけるアクリル酸塩残存の正確な定量化を提供しなかった。

【0029】図3Aおよび3Bは、テトラメチルシランスケール上の 7X と 1X のそれぞれでの最終硬化の前のサンプルの NMR スペクトルを示す。媒体材料からの該当する共鳴は、残留アセトンと共に記された。カルボニル信号 ( $166.3 \text{ ppm}$ ) は硬化の間にアクリル酸塩の安定性を監視するために再び用いられた。なぜなら、フェニルシロキサン芳香共鳴がアクリルオレフィン炭素を不透明にするからである。メチレンおよびメチル炭素の信号は、それぞれ  $58.5 \text{ ppm}$  と  $18.0 \text{ ppm}$  で、残留エトキシ基の証拠を提供する。 $0.3 \text{ ppm}$  の小さな共鳴は、網に、三官能前駆物質の二官能不純物から生ずると考えられている。少量のジメチルシロキサンのユニットが存在することを示す。硬化後の NMR スペクトルは、図4Aおよび図4Bで、それぞれ 6.5X および 1X で示されている。 $173 \text{ ppm}$  で共鳴がないことは、重合されたアクリル酸塩におけるカルボニル信号を示すが、これは、モノマーが硬化の条件で熱的に安定していたことを示す。しかし、硬化の前と後でのスペクトルの比較は、モノマーアクリル酸塩の約 75% が硬化の後に残っていたことを示した。少量のアクリルモノマーが、(重合とは対照的に) 揮発のために失われると考えられている。

【0030】また、NMR はマトリックス形成についての情報を提供した。図5は、例1で用いられた有機シロキサンの化学構造を示す。 $\text{T}^0$  は基本モノマーを表し、 $\text{T}^1$ 、 $\text{T}^2$ 、 $\text{T}^3$  は  $\text{T}^0$  モノマーの加水分解から縮合の連続的な段階を表す。図6Aおよび図6Bはそれぞれ最終硬化の前と後の NMR スペクトルを示し、m の下付き文字はメチル部分を示し、ph の下付き文字はフェニル部分を示す。有機シロキサンは部分的に加水分解されたオリゴマーとして得られるので、図6Aの NMR スペクトルは、主に  $\text{T}^2$  と  $\text{T}^3$  を示し、少量のジメチルシロキサン ( $\text{D}^2_{\text{m}}$ ) がある。最終硬化の前の硬化の程度、すなわち網形成の程度は、約 84% であると推定された。図6Bは、最終硬化の後の NMR スペクトルを示す。ピークは同様だが、強度と幅がわずかに異なる。図6Bは、硬化の間にさらにマトリックス形成が起こったことを示すが、100% の反応ではなかった。

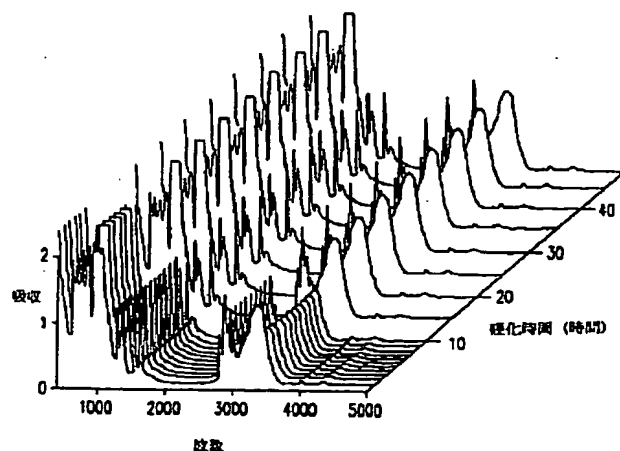
#### 【0031】例3

基本的なホログラフィーの分析が、例1に従って製造されたが材料の厚さが  $100 \mu\text{m}$  であるサンプルに対して行われた。シフトマルチプレックス (shift-multiple x) 構造が用いられ、これでは部分的に重複するホログ

ラムが連続して記録され、それぞれのホログラムがシフトされた媒体の新しい場所にあり、読み出しの間の弁別がブラッグ選択率 (Bragg selectivity) によって可能とされた。信号および参照ビームは、ダイオード・ポンプ二重周波数YAGレーザーによって生成され、532 nmの波長を示した。1つの非傾斜平面波ホログラムが、約3 mW/cm<sup>2</sup>の強度で10秒間の露出で媒体中に記録された(「非傾斜」とは、参照ビームおよび信号ビームの交差点に垂直である媒体方向を示す)。2つのビームの強度はほぼ等しく、ホログラムdスペーシングは約839 nmに維持された。632 nmで放射する1 mW HeNeレーザーをプローブビームとして用いて、リアルタイムでホログラムの形成の初期の段階を監視した。HeNeプローブによる回折の程度は、ホログラム強度を示すものとして用いられた。HeNeプローブはホログラム強度の真の定量測定は提供しないが、この方法は質的に有用である。HeNeプローブによって得られたデータは図8に反映されている。図8は、最大の回折効率が数秒で達成されることを示している。

【0032】ホログラムの書き込みの後で、サンプルはキセノンランプでフラッド硬化され、出力はフィルターされて、約10~20秒間、可視スペクトルで10 mW/cm<sup>2</sup>の強度をもたらす。フラッド硬化は、ホログラムの読み出しの間のさらなる光反応に対してシステムを安定化させる。ホログラムの耐久度をテストするために、1.2時間継続フラッド照明が行われた。最初のフラッド照明と、1.2時間の照明の後の結果が、図9に示されている。媒体は、1.2時間の照明の後で回折効率がわずかに下がったことを示した。この減少の仕組みは、光重合開始剤の存在によるホログラムの一部の漂白であるように思われる。すなわち、光重合開始剤の吸収格子が平面波ホログラムに対して重畳された。残留回折は、光

【図1】



重合の屈折率パターンによって引き起こされたホログラムのために、強度が劣化せず、恒久的であることが観察された。

【0033】本明細書で開示された本発明の仕様と実践を考慮すると、本発明の他の実施例は、当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の記録媒体の硬化の過程におけるIRスペクトルを示す。

10 【図2A】図1のIRスペクトルから分離されたデータを反映している。

【図2B】図1のIRスペクトルから分離されたデータを反映している。

【図3A】7Xで最終硬化の前の、本発明の記録媒体のNMRスペクトルを示す。

【図3B】1Xで最終硬化の前の、本発明の記録媒体のNMRスペクトルを示す。

【図4A】6.5Xで最終硬化の後の、本発明の記録媒体のNMRスペクトルを示す。

20 【図4B】1Xで最終硬化の後の、本発明の記録媒体のNMRスペクトルを示す。

【図5】実施例で用いられる有機アルコキシシランの化学構造を示す。

【図6A】図5の有機アルコキシシランの反応の範囲を反映した、最終硬化の前のNMRスペクトルを示す。

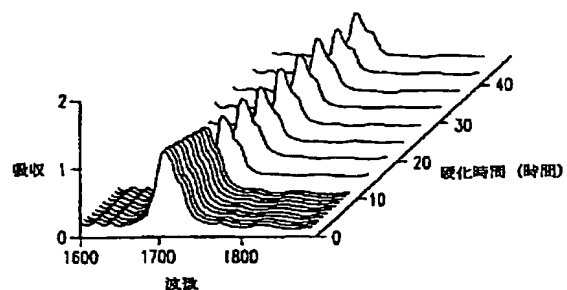
【図6B】図5の有機アルコキシシランの反応の範囲を反映した、最終硬化の後のNMRスペクトルを示す。

【図7】ホログラフィー記録装置の略図である。

30 【図8】本発明に従って製造された媒体に書き込まれたホログラムの回折効率を示す。

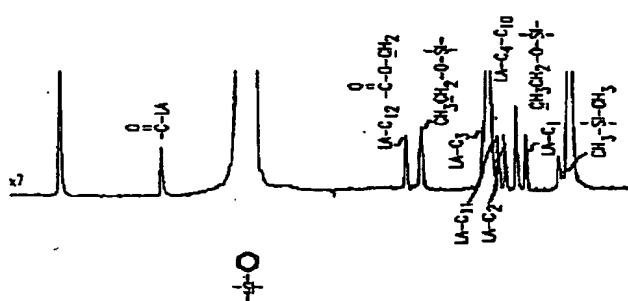
【図9】本発明に従って製造された媒体に対する、長いフラッド露出の効果を示す。


【図2A】

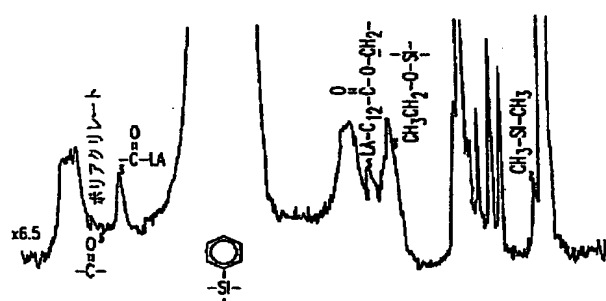




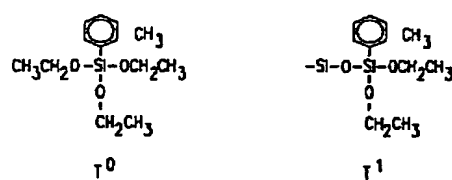
【図 3 A】





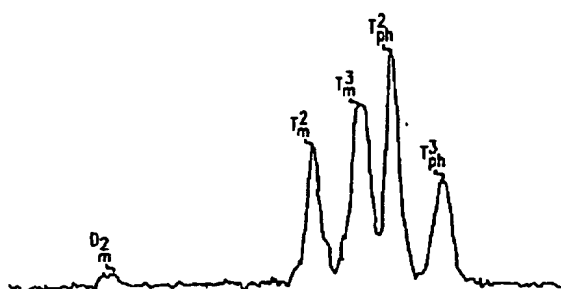
【 4 A】



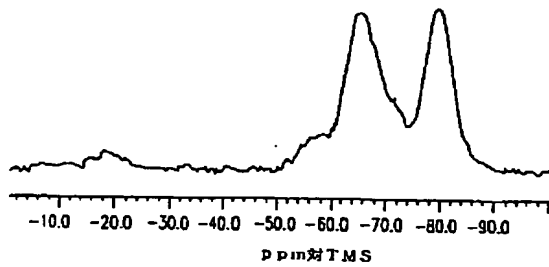
【図 5】



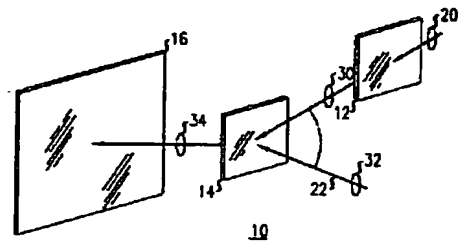





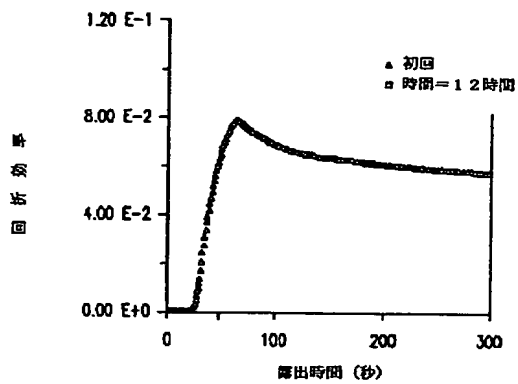
【図 6 B】



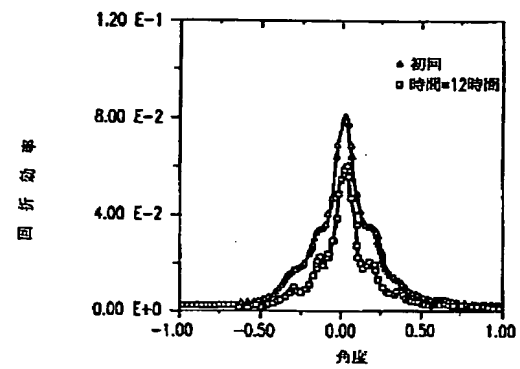
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 ヴァレリー ジーン カック  
アメリカ合衆国 07043 ニュージャージー  
イ, アッパー モントクライア, ワーフィ  
ールド ストリート 45

(72)発明者 ラルフ イー. ティラー-スミス  
アメリカ合衆国 08812 ニュージャージー  
イ, ダンネレン, ファースト ストリート  
819

